

MS
HFS
7/6/99
PATENT
Attorney Docket No. 05725.362-00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
Isabelle BARA et al.)
Serial No.: New U.S. Patent Application) Group Art Unit: Unassigned
Filed: March 26, 1999) Examiner: Unassigned
For: W/O EMULSION, COMPOSITION)
COMPRISING SUCH AN)
EMULSION AND COSMETIC,)
PHARMACEUTICAL OR HYGIENE)
USE THEREOF)

18 U.S. PTO
09/277226
03/26/99



CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 98 03760, filed March 26, 1998, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 98 03760.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:



Reg. No. 41,469

Thomas L. Irving
Reg. No. 28,619

Date: March 26, 1999

THIS PAGE BLANK (USM)



03/26/99
09/27/26
T-518 U.S. PTO
Barcode

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

CERTIFIED COPY
PRIORITY DOCUMENT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 DEC. 1998

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine Planche', is enclosed in a decorative oval border.

Martine PLANCHE

THIS PAGE BLANK (USPTO)



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR
(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

(OA98061/OB)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

7863760

TITRE DE L'INVENTION :

EMULSION E/H, COMPOSITION COMPRENANT UNE TELLE EMULSION ET UTILISATION EN COSMÉTIQUE, PHARMACIE OU HYGIÈNE

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

L'ORÉAL

**14, Rue Royale
75008 PARIS**

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**Mademoiselle BARA Isabelle
57, Rue de Tolbiac
75013 PARIS**

**Madame LEMANN Patricia
35, Rue du Cap
94000 CRETEIL**

**Madame TOURNILHAC Florence
55, Rue de Charonne
75011 PARIS**

**Madame COLLETTE Annick
37, Rue du Docteur Roux
94600 CHOISY LE ROI**

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

26/03/98

C. LHOSTE

**EMULSION E/H, COMPOSITION COMPRENANT UNE TELLE EMULSION ET
UTILISATION EN COSMETIQUE, PHARMACIE OU HYGIENE**

5

La présente invention concerne l'utilisation d'une silicone oxyalkylénée substituée en α - ω dans une composition cosmétique, pharmaceutique, dermatologique et/ou hygiénique afin de limiter, diminuer et/ou de supprimer le transfert et/ou la 10 migration de ladite composition. Elle concerne également des émulsions eau-dans-huile (E/H), des compositions à usage cosmétique, pharmaceutique ou hygiénique ou dermatologique, comprenant une telle émulsion ainsi que leur utilisation dans les domaines cosmétique, pharmaceutique, dermatologique et/ou de l'hygiène, en particulier dans le domaine du maquillage.

15

Ces compositions peuvent constituer des produits de soin de la peau, y compris le cuir chevelu, et/ou des produits de maquillage de la peau, des muqueuses (lèvres ou intérieurs des paupières), des semi-muqueuses (lèvres), des fibres kératiniques (cheveux, cils, ongles) ou encore des produits de maquillage du 20 corps.

Les compositions de maquillage, en particulier de fonds de teint se présentent généralement sous forme de crème plus ou moins fluide comprenant des corps gras tels que des huiles et une phase particulaire généralement composée de 25 charges et de pigments.

On cherche en général à introduire dans la phase grasse des composés tels que les silicones qui apportent de la douceur et de la fluidité. Toutefois, il est connu que plus la teneur en huile de silicone augmente, plus l'obtention d'une émulsion 30 E/H stable est difficile non seulement dans le temps mais également lorsqu'elle est soumise à d'importantes variations de température. En effet, la fluidité de la formule peut être à l'origine de phénomènes d'instabilités au cours du temps, tels

que relargage d'huile en surface, sédimentation des pigments, épaississement, etc...

Dans le but de diminuer ces phénomènes, il a été proposé dans US 4.698.178
5 d'utiliser une nouvelle classe de tensioactifs siliconés associés à des polyols pour les températures basses et à des électrolytes ou à des savons métalliques pour les températures élevées.

L'amélioration de la stabilité des émulsions E/H a également été étudiée dans la
10 demande EP 331.833 qui décrit l'utilisation de silicones oxyalkylénées associés à des argiles minérales gonflables à l'eau et dans la demande EP-A-612 517 qui préconise l'utilisation d'une association d'une silicone à groupements oxyalkylène et alkyle pendants avec un agent gélifiant et/ou épaississant.

15 Néanmoins, ces compositions, lorsqu'elles sont appliquées sur la peau, les muqueuses ou les semi-muqueuses, présentent l'inconvénient de transférer. On entend par là que la composition est susceptible de se déposer, au moins en partie, sur certains supports avec lesquels elle est mise en contact, tels que, par exemple, un verre, un vêtement ou la peau.

20 En se déposant, ladite composition laisse une trace sur ledit support. Il s'en suit donc une persistance médiocre de la composition sur la peau ou les muqueuses, d'où la nécessité de renouveler régulièrement son application.

25 Par ailleurs, l'apparition de traces inacceptables sur certains vêtements et notamment sur les cols de chemisier peut écarter certaines femmes de l'utilisation de ce type de maquillage.

Un autre inconvénient de ces compositions réside dans le problème de migration.
30 On a en effet constaté que certaines compositions avaient tendance à se propager à l'intérieur des ridules et/ou des rides de la peau, dans le cas des fonds de teint ; dans les ridules qui entourent les lèvres, dans le cas des rouges à

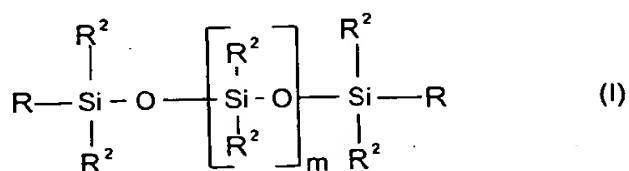
lèvres ; dans les plis de la paupière, dans le cas des fards à paupières. On a également constaté, dans le cas notamment des fards à paupières, l'apparition de stries dans le maquillage, générées par les mouvements des paupières.

Tous ces phénomènes engendrent un effet inesthétique que l'on souhaite bien
5 évidemment éviter.

Le but de la présente invention est de fournir une émulsion eau-dans-huile qui présente une bonne stabilité, tout en conservant de bonnes propriétés cosmétiques. En particulier, il est recherché de pouvoir disposer d'une émulsion eau-dans-huile stable qui ne transfère pas après son application, notamment sur la peau.

Il a maintenant été découvert de façon inattendue et surprenante que par l'emploi d'un tensioactif siliconé particulier, à savoir une silicium oxyalkylénée substituée en α - ω , il était possible d'obtenir des émulsions E/H ayant non seulement une bonne stabilité dans le temps mais encore vis-à-vis des variations de température et présentant de plus d'excellentes propriétés cosmétiques ainsi qu'une bonne résistance au transfert.

20 La présente invention a donc pour objet l'utilisation d'une silicone oxyalkylénée substituée en α - ω , en particulier de formule (I) suivante :



25 dans laquelle : R = $-(CH_2)_p O-(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_yR'$

où : - R¹ représente H, CH₃ ou CH₂CH₃.

- p est un entier allant de 1 à 5, x varie de 1 à 100, y varie de 0 à 50,
 - les unités (C_2H_4O) et (C_3H_6O) pouvant être réparties de façon aléatoire ou par blocs,

- les radicaux R² représentent un radical alkyle en C1-C3 ou un radical phényle,

- 5 ≤ m ≤ 300,

5

dans une composition cosmétique, dermatologique, hygiénique et/ou pharmaceutique, afin de limiter, diminuer et/ou de supprimer le transfert et/ou la migration de ladite composition.

10

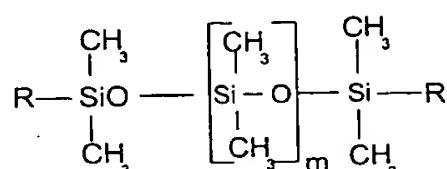
Elle a également pour objet l'utilisation d'une silicone, telle que définie ci-dessus, dans une composition cosmétique, dermatologique, hygiénique et/ou pharmaceutique, afin d'améliorer la tenue de ladite composition.

15 Elle a encore pour objet l'utilisation d'une silicone, telle que définie ci-dessus, dans une composition cosmétique, dermatologique, hygiénique et/ou pharmaceutique, comme agent permettant de limiter, diminuer et/ou de supprimer le transfert et/ou la migration de ladite composition, et/ou comme agent permettant d'améliorer la tenue de ladite composition.

20

La présente invention a encore pour objet une émulsion eau-dans-huile, comprenant une phase aqueuse et une phase grasse comprenant une huile de silicone, caractérisée par le fait qu'elle comprend une silicone oxyalkylénée substituée en α-ω de formule suivante :

25



dans laquelle :

- m = 100,

- R = $(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)_x-(C_3H_6O)_y-CH_3$, où x va de 3 à 100, y va de 1 à 50, le rapport en poids des unités C₂H₄O sur les unités C₃H₆O étant d'environ 42/58, le poids moléculaire moyen de R allant de 800 à 1000,

5 et des matières colorantes.

Un autre objet de l'invention concerne une composition, en particulier à usage cosmétique, dermatologique, pharmaceutique ou hygiénique, comprenant une émulsion telle que définie ci-dessus.

10

L'invention porte également sur un procédé de traitement non thérapeutique de la peau et/ou des fibres kératiniques, notamment un procédé de maquillage, consistant à appliquer sur la peau et/ou sur les fibres kératiniques une émulsion et/ou une composition telles que définies ci-dessus.

15

L'émulsion E/H selon l'invention répond parfaitement aux normes de stabilité soit :
- résistance à l'épreuve de centrifugation à 4000 tr/mn pendant 1 heure,
- résistance au vieillissement à température ambiante (25 °C) pendant 2 mois à température ambiante (25 °C) et ainsi qu'à 45 °C,

20 - résistance à 8 cycles successifs de 8 heures chacun dont les températures s'échelonnent de -20 °C à +20 °C.

L'émulsion selon l'invention répond aux critères suivants :

25 - elle a et conserve au cours de ces tests un aspect macroscopique et microscopique homogène et stable (globules finement dispersés, absence de relargage) et
- sa viscosité est constante au cours du temps.

30 L'émulsion selon l'invention présente également une très bonne résistance au transfert. De plus, l'émulsion appliquée sur la peau présente l'avantage de ne pas migrer dans les plis de la peau en particulier sur les paupières et/ou les rides du

visage, en particulier au niveau des lèvres et des yeux, et de leurs contours (patte d'oie).

On a constaté que l'émulsion utilisée selon l'invention s'applique et s'étale 5 facilement de façon homogène, sans laisser de sensation de gras et présente de bonnes propriétés cosmétiques. Le film obtenu présente également une texture légère et reste confortable à porter tout au long de la journée.

Par ailleurs, il est possible d'ajouter à l'émulsion selon l'invention d'autres 10 adjuvants tels que des huiles et/ou des poudres (pigments et/ou charges) tout en conservant une émulsion stable. L'émulsion est donc compatible avec un grand nombre d'adjuvants cosmétiques.

L'émulsion selon l'invention possède par ailleurs de bonnes qualités sensorielles 15 notamment une grande facilité d'application, du confort, de la douceur, une bonne matité et une bonne couvrance, de l'uniformité et de la tenue.

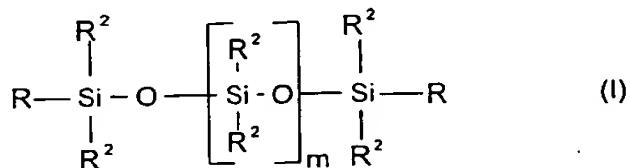
Dans l'émulsion selon l'invention, on utilise une silicone oxyalkylénée substituée en α - ω .

20 Dans tout ce qui suit ou qui précède, on entend désigner par silicone, en conformité avec l'acception générale, tous polymères ou oligomères organosiliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux 25 hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyles notamment en C_1-C_{10} et 30 en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyles, les radicaux aryles et en

particulier phényle. Ils peuvent être par exemple substitués par des groupements ester ou éther en C₁-C₄₀, des groupements aralkyles en C₇-C₆₀.

Ainsi, la silicium oxyalkyléne substituée en α-ω utilisable selon l'invention est un 5 polymère organosilicié tel que défini ci-dessus, à structure linéaire, substitué aux deux extrémités de la chaîne principale par des groupements oxyalkylène reliés aux atomes de Si par l'intermédiaire d'un groupement hydrocarboné.

De préférence, la silicium oxyalkylénée substituée en α-ω répond à la formule 10 générale (I) suivante :



15 dans laquelle : R = -(CH₂)_pO-(C₂H₄O)_x(C₃H₆O)_yR¹

où : - R¹ représente H, CH₃ ou CH₂CH₃,

- p est un entier allant de 1 à 5, x varie de 1 à 100, y varie de 0 à 50,
- les unités (C₂H₄O) et (C₃H₆O) pouvant être réparties de façon aléatoire ou par blocs,

- les radicaux R² représentent un radical alkyle en C₁-C₃ ou un radical phényle,

- 5 ≤ m ≤ 300,

25

De préférence, la silicium oxyalkylénée substituée en α-ω utilisée selon la présente invention répond à la formule générale (I) pour laquelle tous les radicaux R² sont des radicaux méthyles et :

- p va de 2 à 4,

- x va de 3 à 100;
- m va de 50 à 200.

De préférence encore, le poids moléculaire moyen de R va de 800 à 2600.

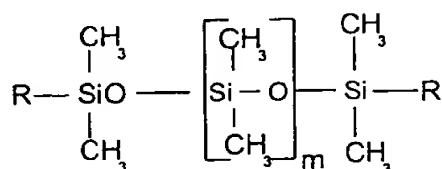
5

De préférence, le rapport en poids des unités C₂H₄O par rapport aux unités C₃H₆O va de 100:10 à 20:80. De façon avantageuse, ce rapport est d'environ 42/58.

De préférence encore, R¹ est le groupe méthyle.

10

De façon plus préférentielle encore, l'émulsion selon l'invention comprend la silicone oxyalkylénée en α-ω de formule suivante :



15

dans laquelle :

- m = 100,

- R = (CH₂)₃-O-(C₂H₄O)_x-(C₃H₆O)_y-CH₃, où x va de 3 à 100, y va de 1 à 50, le rapport en poids du nombre de C₂H₄O sur le nombre de C₃H₆O étant d'environ 42/58, le poids moléculaire moyen de R allant de 800 à 1000.

20

La silicone oxyalkylénée substituée en α-ω telle que définie ci-dessus est utilisée selon l'invention en une proportion allant de 0,1 à 30 % de préférence de 0,5 à 10 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

25

Parmi les produits du commerce pouvant contenir tout ou partie des silicones oxyalkylénées substituées en α-ω utilisables selon l'invention comme émulsionnant, on peut citer notamment ceux vendus sous les dénominations de

"Abil EM 97" par la Société Goldschmidt, ou encore de "KF 6009", "X22-4350", "X22-4349" ou "KF 6008" par la Société Shin Etsu.

Les émulsions selon l'invention comprennent également des matières colorantes.

5 Ces matières colorantes peuvent être soit des pigments minéraux ou organiques ou des laques, qui sont généralement insolubles dans les milieux aqueux et organiques, soit des colorants solubles dans les milieux aqueux ou organiques.

Les pigments peuvent être présents dans l'émulsion à raison de 0-20 % en poids, 10 par rapport au poids total de l'émulsion, et de préférence à raison de 2-15 %. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, les nacres telles que le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou 15 d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, et les laques de baryum, strontium, calcium, aluminium. Les pigments peuvent également présenter une surface hydrophobe ou peuvent être traités de manière à rendre leur surface hydrophobe ; ce traitement peut être effectué selon les méthodes connues de l'homme du métier ; les pigments peuvent notamment être enrobés par des composés siliconés tels que des PDMS et/ou par des polymères, notamment des polyéthylènes et/ou des acides aminés.

20 Les pigments ainsi enrobés peuvent être incorporés dans l'émulsion selon l'invention en une proportion allant de 0,1 à 15 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

Les colorants peuvent être des colorants polymériques tels que ceux décrits dans : US-5,032,670 ; US-4,999,418 ; US-5,106,942 ; US-5,030,708 ; US- 30 5,102,980 ; US-5,043,376 ; US-5,104,913 ; US-5,281,659, US-5,194,463 ; US- 5,804,719 ; WO92/07913.

Les colorants peuvent également être des colorants hydrosolubles tels que le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle.

5

Les colorants sont généralement présents dans les émulsions selon l'invention à une teneur allant de 0 à 15 %, de préférence de 8 à 12 %.

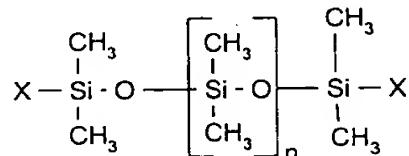
La phase grasse des émulsions selon l'invention comprend au moins une huile de

10 silicone, volatile ou non.

L'huile de silicone utilisable selon l'invention peut être un polydiorganosiloxane linéaire, éventuellement fonctionnalisé, ou cyclique ou un organopolysiloxane éventuellement réticulé ou un mélange de ceux-ci.

15

Les polydiorganosiloxanes linéaires éventuellement fonctionnalisés utilisables selon l'invention répondent à la formule générale suivante :



20

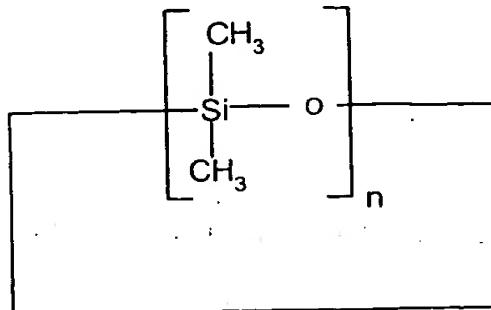
dans laquelle :

- X est $-\text{CH}_3$ ou OH, et
- n est un entier allant de 0 à 2000.

25

Parmi ceux-ci, on citera notamment les produits vendus sous la dénomination de "AK" par la Société WACKER, "SF" par la Société GENERAL ELECTRIC et "ABIL" par la Société GOLDSCHMIDT, tel que le produit "Abil 10".

Comme polydiorganosiloxanes cycliques selon l'invention, on peut utiliser, seuls ou en mélange, des cyclométhicones de formule :



5

dans laquelle :

- n est un nombre entier de 3 à 8.

10

Parmi les cyclométhicones particulièrement préférées, on citera le cyclotétradiméthylsiloxane ($n = 4$), le cyclopentadiméthylsiloxane ($n = 5$), et le cyclohexadiméthylsiloxane ($n = 6$).

15 On peut notamment utiliser les produits vendus sous les dénominations de "DC Fluid 244", "DC Fluid 245", "DC Fluid 344" et "DC Fluid 345" par la Société Dow Corning.

D'autres cyclométhicones utilisables selon l'invention sont celles vendues sous les 20 dénominations de "Abil K4" par la Société GOLDSCHMIDT ; sous les dénominations de "Silbione 70045 V2" et de "Silbione Huile 70045 V5" par la Société RHONE POULENC ; ainsi que sous les dénominations de "Volatile Silicone 7158" et de "Volatile Silicone 7207" par la Société UNION CARBIDE.

25 De préférence, on utilise les huiles de silicone volatiles, dont les cyclométhicones.

Tel qu'indiqué ci-dessus, l'huile de silicium utilisée selon l'invention est de préférence présente en une proportion d'au moins 5 % et de préférence allant de 25 à 45 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

- 5 Les compositions de l'invention peuvent également comprendre d'autres composés siliconés.

Parmi ces composés siliconés, on peut citer les polyalkyl(C₁-C₂₀)siloxanes, dont les huiles de silicium phénolées, ainsi que les gommes de silicium et les cires de 10 silicium.

Les gommes de silicium utilisables dans la composition de l'invention peuvent être des polysiloxanes de masse moléculaire élevée, de l'ordre de 200 000 à 1 000 000 et de viscosité supérieure à 500 000 mPa.s. Elles peuvent être utilisées 15 seules ou en mélange avec un solvant tel qu'une huile polydiméthylsiloxane ou polyphénylsiloxane, ou une cyclométhicone.

Les gommes peuvent être présentes jusqu'à 5 % en poids de matière active dans la composition finale, de préférence jusqu'à 1 %.

20

Les cires de silicium utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être des polysiloxanes linéaires substitués. On peut citer, par exemple, les cires de silicium polyéther, les alkyl ou alkoxy-diméthicones ayant de 16 à 45 atomes de carbone. Ces cires de silicium peuvent être présentes à raison de 0 à 15 % en 25 poids dans la composition finale, de préférence à raison de 2 à 10 %.

Les émulsions selon l'invention peuvent également comprendre des résines de silicium comprenant une combinaison des unités R₃SiO_{1/2}, R₂SiO_{2/2}, RSiO_{3/2} et SiO_{4/2}.

30

Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre des corps gras non siliconés dont des corps gras pâteux, des gommes, des cires et des huiles d'origine végétale, minérale, animale ou synthétique.

- 5 On peut définir les composés gras pâteux à l'aide d'au moins une des propriétés physico-chimiques suivantes :

- une viscosité de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), mesurée à 40 °C avec un viscosimètre rotatif CONTRAVES TV équipé d'un mobile MS-r3 ou MS-r4 à la 10 fréquence de 60 Hz,
- un point de fusion de 25-70 °C, de préférence 25-55 °C.

Comme cires utilisables dans l'invention, on peut citer les cires d'origine animale comme la lanoline, la cire d'abeilles, le spermaceti, les dérivés de la lanoline tels 15 que les alcools de lanoline, la lanoline hydrogénée, hydroxylée ou acétylée, les acides gras de la lanoline et l'alcool de lanoline acétylée ; les cires d'origine végétale telles que la cire de Carnauba, de Candellila, de kapok, d'Ouricury, de riz, de jojoba hydrogénée, d'Alfa, du Japon ou les cires de fibres de liège ou de canne à sucre ou encore le beurre de cacao ; les cires minérales par exemple de 20 paraffine, de montan, de lignite, de pétrolatum, de vaseline ou les cires microcristallines, la cérésine, l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène, les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch et les esters linéaires résultant de la réaction d'un acide carboxylique saturé en C₁₀ à C₄₀ et d'un alcool saturé en C₁₀ à C₄₀ comme le myristate de myristyle. On peut aussi 25 utiliser l'alcool cétylique, l'alcool stéarylque, les lanolates ou stearates de calcium, l'huile de ricin, de palme, de coco, de tournesol ou de coprah hydrogénée.

La phase grasse de l'émulsion E/H selon l'invention peut comprendre une ou des huile(s) hydrocarbonée(s) dans une proportion allant jusqu'à 40 % en poids par 30 rapport au poids total de la phase grasse de l'émulsion.

Comme huile hydrocarbonée, on citera : toute huile (ou mélange d'huiles) fluide stable à la température d'utilisation habituelle des produits cosmétiques, pharmaceutiques, hygiéniques telles que les huiles d'origine végétale ou animale, minérale ou synthétique, les huiles fluorées et les triglycérides d'acides gras en 5 C₁₂-C₁₈.

Parmi les huiles d'origine végétale ou animale, modifiées ou non, on peut citer par exemple l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de jojoba, l'huile de tournesol, l'huile de germes de blé, l'huile de sésame, 10 l'huile d'arachide, l'huile de pépins de raisin, l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de carthame, l'huile de coprah, l'huile de maïs, l'huile de noisette, le beurre de karité, l'huile de palme, l'huile de noyau (d'abricot), l'huile de calophyllum.

Parmi les huiles d'origine minérale, on peut citer par exemple l'huile de paraffine. 15 Parmi les huiles synthétiques, on peut citer notamment les isoparaffines volatiles ou non et les poly-isobutènes.

Ces corps gras peuvent en particulier être choisis de manière variée par l'homme 20 du métier afin de préparer une composition ayant les propriétés souhaitées, par exemple en consistance ou en texture. Ils sont de préférence utilisés à une teneur inférieure ou égale à 7 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion, afin de conserver les propriétés avantageuses de l'émulsion utilisée selon l'invention.

25 Parmi les autres adjuvants liposolubles que l'on peut incorporer à la phase grasse, on peut citer les filtres U.V. lipophiles, les vitamines lipophiles, les antioxydants et les parfums, les céramides.

La phase aqueuse de l'émulsion selon l'invention peut comprendre de l'eau ou 30 une eau florale telle que l'eau de bleuet.

En outre, la phase aqueuse peut comprendre de 0 % à 14 % en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse, d'un monoalcool inférieur en C₂-C₆ et/ou d'un polyol tel que le glycérol, le butylèneglycol, l'isoprèneglycol, le propylèneglycol.

- 5 La phase aqueuse peut également renfermer des adjuvants communément utilisés dans les émulsions E/H cosmétiques. On citera par exemple les lubrifiants, les agents hydratants, tels que le glycérol et le propylène glycol, les oligo-éléments, les filtres UV hydrophiles, les polysaccharides ainsi que des électrolytes tels que NaCl ou MgSO₄. Elle peut également comprendre des
- 10 principes actifs tels que des extraits végétaux, des extraits bactériens, des protéines ou leurs hydrolysats et notamment des hydrolysats de collagène ou d'élastine.

Ces principes actifs peuvent être présents en une proportion comprise entre 1 et
15 15 %, en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

Selon la texture désirée pour l'émulsion selon l'invention, la proportion de la phase aqueuse dispersée peut aller de 35 % à 80 %.

- 20 D'une manière générale, l'émulsion selon l'invention peut comprendre de 30 % à 55 % en poids de phase grasse, et de 35 % à 75 % en poids de phase aqueuse.

En outre, l'émulsion selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs cotensioactifs, un ou plusieurs agents épaississants dans des concentrations préférentielles allant de 0 à 6 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

L'agent épaississant peut être choisi parmi les argiles modifiées telles que le silicate de magnésium modifié (bentone gel VS38 de RHEOX), l'hectorite modifiée par le chlorure de distéaryl diméthyl ammonium (bentone 38 CE de RHEOX).

30

De façon avantageuse, l'émulsion selon l'invention est substantiellement exempte d'agent épaississant.

L'émulsion selon l'invention peut également comprendre des charges habituellement utilisées dans les compositions cosmétiques.

- 5 Les charges, qui peuvent être présentes dans l'émulsion à raison de 0-20 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion, de préférence 0-10 %, peuvent être minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, le Téflon, l'amidon, la nacre naturelle, le nitrate de bore, les microsphères telles que l'Expancel (Nobel Industrie), les microéponges
10 telles que le polytrap (Dow Corning). De préférence, on utilise des charges sphériques dont la taille est inférieure à 25 µm telles que les poudres de polyéthylène, les poudres de Nylon, les microbilles de résine de silicone (Tospearls de Toshiba), les microsphères de silice, ces charges pouvant contribuer à améliorer les propriétés non transfert des émulsions de l'invention.

15

L'émulsion selon l'invention peut également comprendre un composé filmogène.

Le composé filmogène peut être choisi parmi les polymères en dispersion aqueuse, comme par exemple des polymères acryliques, polyesters et/ou
20 polyuréthannes en dispersion aqueuse. Par exemple la composition peut comprendre un copolymère acétate de vinyle/p-tertio-butyl-benzoate de vinyl/acide crotonique en dispersion aqueuse partiellement neutralisé, stabilisé.

25 L'émulsion selon l'invention peut également comprendre une dispersion de particules de polymère dans un milieu non aqueux, comme décrit par exemple dans le document EP 749747.

30 L'émulsion selon l'invention peut comprendre en outre un milieu cosmétiquement, pharmaceutiquement ou hygiéniquement acceptable. Elle peut comprendre alors tout additif usuellement utilisé dans le domaine cosmétique, pharmaceutique ou hygiénique, tels que des antioxydants, des parfums, des huiles essentielles, des conservateurs, des actifs cosmétiques, des hydratants, des vitamines, des

sphingolipides, des polymères liposolubles notamment hydrocarbonés, tels que le polybutène, les polyalkylènes, les polyacrylates et les polymères siliconés compatibles avec les corps gras.

- 5 Ces additifs peuvent être présents dans la composition à raison de 0-10 % en poids.

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés 10 avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

Les émulsions et/ou compositions selon l'invention peuvent se présenter sous la forme d'un produit cosmétique et notamment sous la forme d'un produit de soin 15 pour le corps et/ou le visage et/ou le cuir chevelu ou bien encore d'un produit de maquillage, en particulier un fond de teint, un fard à joues ou à paupières, un eye-liner, un mascara ou un rouge à lèvres.

L'émulsion selon l'invention peut être sous forme d'une émulsion épaisse, d'une 20 émulsion fluide, d'une crème, d'un lait ou d'un sérum, susceptible d'être utilisé comme produit de soin ou solaire.

De préférence, les émulsions selon l'invention se présentent sous la forme d'une émulsion fluide ayant une viscosité allant de 100 cps à 200 poises, cette viscosité 25 étant mesurée à 25 °C à un taux de cisaillement de 200 s⁻¹. Par exemple, cette viscosité peut être mesurée sur un Rhéomat 180 de Mettler en utilisant le module 2.

Le procédé de préparation des émulsions selon l'invention consiste : (a) en un 30 premier temps, à chauffer la phase grasse contenant le système émulsionnant jusqu'à une température suffisante pour fondre tous les constituants, de préférence entre 60 et 85 °C puis à y incorporer les adjuvants liposolubles

additionnels éventuels, et (b) en un deuxième temps, après refroidissement de la phase grasse entre 40 et 60 °C, à ajouter la phase aqueuse, portée à la même température, à la phase grasse sous faible agitation et de manière lente, puis lorsque la température est revenue à environ 25 °C, à soumettre alors la 5 préparation à une forte agitation.

Cette deuxième étape peut être également réalisée par addition sous vive agitation de la phase aqueuse à la phase grasse, la phase aqueuse étant portée à la même température que la phase grasse.

10

On va maintenant donner à titre d'illustration, plusieurs exemples de compositions cosmétiques sous forme d'émulsions E/H. Dans les exemples qui suivent, les quantités sont données en pourcentage en poids par rapport au poids total de la composition.

15

EXEMPLE COMPARATIF :

La Demanderesse a réalisé les deux émulsions A et B suivantes de viscosités 20 similaires (~ 500 cps à T° = 25 °C). Ces viscosités ont été mesurées avec un viscosimètre RM180 Rhéomat (Rheometric Scientific) de Mobile 2, à la température de 25 °C et au taux de cisaillement 200s⁻¹, au temps t = 10 minutes.

L'émulsion A comprend une silicone oxyalkylénée en α-ω conforme à l'invention. 25 L'émulsion B comprend une silicone oxyalkylénée dont les groupes oxyalkylénés ne sont pas aux extrémités de la chaîne siliconée mais pendants à cette chaîne. L'émulsion B comprend également des agents épaisseurs (diphényl dimethicone et hectorite) pour obtenir la viscosité désirée.

30

Emulsion A (conforme à l'invention) :

| | | |
|--|--------|---|
| - mélange silicone oxyéthylénée oxypropylénée substituée en α - ω /cyclométhicone (85/15) vendu sous la dénomination commerciale "Abil EM 97" par la Société Goldschmidt | 6 | % |
| 5 - isostéaryl diglycéryl succinate vendu sous la dénomination commerciale "Imwitor 780 K" par la Société Hüls | 2 | % |
| - cyclométhicone | 25 | % |
| - isododécane | 4,55 | % |
| 10 - pigment | 10 | % |
| - poudre de Nylon | 8 | % |
| - copolymère acétate de vinyle/p-tertio-butyl-benzoate de vinyl/acide crotonique en dispersion aqueuse partiell- lement neutralisé, stabilisé | 20 | % |
| 15 - adipate de diisopropyle | 1 | % |
| - eau | qs 100 | % |

Emulsion B (comparative) :

| | | |
|---|------|---|
| 20 - silicone à groupements alkyle, oxyéthylène et oxypropylène pendants dans un mélange polyglycéryl-4-isostéarate et hexyl laurate vendue sous la dénomination commerciale "Abil WE 09" par la Société Goldschmidt | 9 | % |
| - mélange stéarate de glycol acétylé et tristéarine vendu sous la dénomination commerciale "Unitwix" par la Société Guardian | 0,5 | % |
| 25 - cyclométhicone | 25 | % |
| - diphenyl diméthicone | 6 | % |
| - isododécane | 4,55 | % |
| - hectorite | 4 | % |
| 30 - pigment | 10 | % |
| - poudre de Nylon | 8 | % |
| - copolymère acétate de vinyle/p-tertio-butyl-benzoate | | |

| | | | |
|--|--------|---|--|
| de vinyl/acide crotonique en dispersion aqueuse partiel- | | | |
| lement neutralisé, stabilisé | 20 | % | |
| - adipate de diisopropyle | 1 | % | |
| - eau | qs 100 | % | |

5

Ces émulsions ont été obtenues selon le procédé de préparation suivant :

- on prédisperse les pigments dans une partie de la cyclométhicone.

10

- On homogénéise le reste d'huile avec les tensioactifs (à 40-50 °C pour l'émulsion B, à froid pour l'émulsion A).

15

- On laisse refroidir. On a ajouté les pigments dans ce mélange, la poudre de nylon, (et l'hectorite modifiée prégonglée dans un peu d'isododécane, pour l'émulsion B).

- On a ajouté l'ensemble de la phase aqueuse dans la phase grasse précédente, sous agitation lente d'abord, puis à forte puissance pendant 10 minutes.

20

- On a ajouté, sous agitation lente, le copolymère et l'adipate de diisopropyle.

25

Ces deux fonds de teint ont une texture crémeuse, légère et douce. Leur application sur la peau est facile et donne à la peau un aspect velouté. Le toucher est très doux. Le confort est bon.

1°) Evaluation de la stabilité :

30

L'émulsion A selon l'invention présente une meilleure stabilité après 1 mois à T° = 45 °C que l'émulsion B (pour l'émulsion B, on observe un fort relargage d'huile

en surface de l'émulsion ainsi que de nombreux signes de lâchage de l'émulsion et de réagglomération des pigments au microscope) et ce, même en l'absence de composés stabilisants tels que la gomme de silicone (diphényl diméthicone) et l'hectorite qui sont présents dans l'émulsion B.

5

2°) Evaluation de la résistance au transfert :

La Demanderesse a évalué la résistance au transfert de ces deux compositions de la manière suivante : les émulsions A et B ont été appliquées comparativement par demi-cou sur un panel de 6 personnes. Puis on a laissé sécher les produits pendant 10 minutes. Ont ensuite été appliquées des collerettes pendant 30 minutes sur chaque demi-cou.

15

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

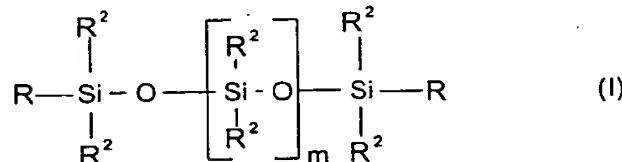
| Transfert | Emulsion A (invention) | Emulsion B (comparative) |
|------------------------|------------------------|--------------------------|
| Nul 0 | | |
| Traces 1 | | |
| Traces + 2 | | |
| Léger 3 | 3 | |
| Léger + 4 | 1 | 1 |
| Moyen 5 | 2 | 4 |
| Moyen + 6 | | 1 |
| Important 7 | | |
| SCORE (moyenne) | 3,8 | 5 |

Il ressort clairement du tableau ci-dessus que pour une viscosité similaire la composition selon l'invention qui comprend la silicone oxyalkylénée particulière de l'invention transfère moins qu'une émulsion de l'état de la technique comprenant une silicone oxyalkylénée non conforme à celle de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'une silicone oxyalkylénée substituée en α - ω dans une composition cosmétique, dermatologique, hygiénique et/ou pharmaceutique, afin de limiter, diminuer et/ou supprimer le transfert et/ou la migration de ladite composition.
2. Utilisation d'une silicone oxyalkylénée substituée en α - ω dans une composition cosmétique, dermatologique, hygiénique et/ou pharmaceutique, afin d'améliorer la tenue de ladite composition.
3. Utilisation d'une silicone oxyalkylénée substituée en α - ω dans une composition cosmétique, dermatologique, hygiénique et/ou pharmaceutique, comme agent permettant de limiter, diminuer et/ou de supprimer le transfert et/ou la migration de ladite composition, et/ou comme agent permettant d'améliorer la tenue de ladite composition.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la silicone oxyalkylénée répond à la formule (I) suivante :

20



dans laquelle : $R = -(CH_2)_p O-(C_2H_4O)_x (C_3H_6O)_y R^1$

25

où : - R^1 représente H, CH₃ ou CH₂CH₃,
 - p est un entier allant de 1 à 5, x varie de 1 à 100, y varie de 0 à 50,
 - les unités (C₂H₄O) et (C₃H₆O) pouvant être réparties de façon aléatoire ou par blocs,

- les radicaux R² représentent un radical alkyle en C1-C3 ou un radical phényle,

$$-5 \leq m \leq 300.$$

5

5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée par le fait que tous les radicaux R² sont des radicaux méthyles et :

- P va de 2 à 4.

- x va de 3 à 100..

10 - m va de 50 à 200.

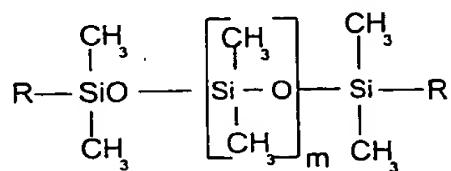
6. Utilisation selon la revendication 4 ou 5, caractérisée par le fait que le poids moléculaire moyen de R va de 800 à 2600.

15 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée par le
fait que le rapport en poids des unités C_2H_4O par rapport aux unités C_3H_6O va de
100:10 à 20:80.

8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée par le fait que ce rapport est
20 d'environ 42/58.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisée par le fait que R¹ est le groupe méthyle.

25 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la silicone oxyalkylénée répond à la formule suivante :

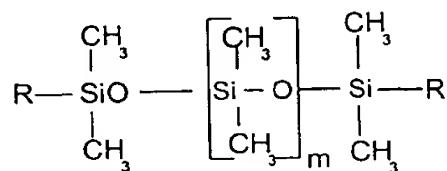


dans laquelle :

- m = 100,
- R = $(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)_x-(C_3H_6O)_y-CH_3$, où x va de 3 à 100, y va de 1 à 50, le rapport en poids du nombre de C_2H_4O sur le nombre de C_3H_6O étant d'environ 42/58, le poids moléculaire moyen de R allant de 800 à 1000.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la silicone est présente dans la composition en une proportion allant de 0,1 à 30 %, de préférence de 0,5 à 10 %, en poids par rapport au poids total de la composition.

12. Emulsion eau-dans-huile comprenant une phase aqueuse et une phase grasse comprenant une huile de silicone, caractérisée par le fait qu'elle comprend une silicone oxyalkylénée substituée en α - ω de formule suivante :



dans laquelle :

- m = 100,
 - R = $(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)_x-(C_3H_6O)_y-CH_3$, où x va de 3 à 100, y va de 1 à 50, le rapport en poids des unités C_2H_4O sur les unités C_3H_6O étant d'environ 42/58, le poids moléculaire moyen de R allant de 800 à 1000,
 - et des matières colorantes.
13. Emulsion selon la revendication 12, caractérisée par le fait que la silicone oxyalkylénée est présente dans l'émulsion en une proportion allant de 0,1 à 30 %, de préférence de 0,5 à 10 %, en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

14. Emulsion selon la revendication 12 ou 13, caractérisée par le fait que les matières colorantes sont choisies parmi les pigments minéraux ou organiques, les laques, les colorants solubles dans les milieux aqueux ou organiques.
- 5 15. Emulsion selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les pigments sont choisis parmi les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, les nacres telles que le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré, le noir de carbone, les 10 laques de baryum, strontium, calcium, aluminium, les pigments enrobés par des composés siliconés tels que des PDMS et/ou par des polymères, notamment des polyéthylènes et/ou des acides aminés.
- 15 16. Emulsion selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les pigments sont présents dans l'émulsion à raison de 0-20 %, de préférence à raison de 2-15 %, en poids par rapport au poids total de l'émulsion.
- 20 17. Emulsion selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les colorants sont choisis parmi le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle.
- 25 18. Emulsion selon la revendication 17, caractérisée par le fait que les colorants sont présents dans les émulsions selon l'invention à une teneur allant de 0 à 15 %, de préférence de 8 à 12 %, en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.
- 30 19. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisée par le fait que l'huile de silicone est choisie parmi les polydiorganosiloxane linéaires, éventuellement fonctionnalisés, ou cycliques ou les organopolysiloxanes éventuellement réticulés ou un mélange de ceux-ci.

20. Emulsion selon la revendication 19, caractérisée par le fait que l'huile de silicone est un polydiorganosiloxane cyclique.
- 5 21. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 12 à 20, caractérisée par le fait que l'huile de silicone est présente en une proportion d'au moins 5 % et de préférence allant de 25 à 45 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 10 22. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 12 à 21, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un corps gras non siliconé choisi parmi des corps gras pâteux, des gommes, des cires et des huiles d'origine végétale, minérale, animale ou synthétique.
- 15 23. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 12 à 22, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins une charge choisie parmi le talc, le mica, la silice, le kaolin, le Téflon, l'amidon, la nacre naturelle, le nitrate de bore, les microsphères, les microéponges, les poudres de polyéthylène, les poudres de Nylon, les microbilles de résine de silicone, les microsphères de silice.
- 20 24. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 12 à 23, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un composé filmogène.
- 25 25. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 12 à 24, caractérisée par le fait qu'elle présente une viscosité allant de 100 cps à 200 poises à 25 °C.
26. Composition à usage cosmétique, dermatologique, pharmaceutique ou hygiénique, caractérisée par le fait qu'elle comprend une émulsion telle que définie à l'une des revendications 12 à 25.
- 30 27. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait qu'elle est sous la forme d'un produit de soin pour le corps et/ou le visage et/ou le cuir

chevelu ou bien encore d'un produit de maquillage, en particulier un fond de teint, un fard à joues ou à paupières, un eye-liner, un mascara ou un rouge à lèvres.

28. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait qu'elle est sous
5 forme d'une émulsion épaisse, d'une émulsion fluide, d'une crème, d'un lait ou
d'un sérum.

29. Procédé de traitement non thérapeutique de la peau et/ou des fibres
kératiniques, notamment un procédé de maquillage, consistant à appliquer sur la
10 peau et/ou sur les fibres kératiniques une émulsion et/ou une composition telles
que définies à l'une quelconque des revendications 12 à 28.

**FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.**

1300 I Street, N.W.

Washington, D.C. 20005

(202) 408-4000

NEW U.S. PATENT APPLICATION

FILING DATE: MARCH 26, 1999

INVENTORS: ISABELLE BARA ET AL.

DOCKET NO. 05725.0362-00000